

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑪ DE 3804831 C1

②1 Aktenzeichen: P.38 04 831.0-42
②2 Anmeldetag: 17. 2. 88
④3 Offenlegungstag: —
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 20. 7. 89

⑤1 Int. Cl. 4:
C09 D 5/24
C 09 D 5/38
C 09 D 3/64
H 01 L 31/18
// C09D 7/12

DE 3804831 C1

Benennung: Patent

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:
Degussa AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Starz, Karl A., Dipl.-Chem. Dr., 6458 Rodenbach, DE;
Dorbath, Bernd, Dipl.-Chem. Dr., 8755 Alzenau, DE;
Leske, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 6460 Gelnhausen,
DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 32 09 548
US 45 17 403
US 42 35 644

⑤4 Elektrisch leitfähiger Lack zur Kontaktierung von Solarzellen

Zum Kontaktieren von Solarzellen aus amorphem Silizium im Siebdruckverfahren verwendet man einen elektrisch leitfähigen Lack, der aus 50 bis 75 Gew.-% Silber (mit bis zu 50 Gew.-% Aluminium), 5 bis 15 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesterharzes mit einem Molekulargewicht von 10000 bis 40000 und 10 bis 45 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels besteht.

DE 3804831 C1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen elektrisch leitfähigen Lack zur Kontaktierung von Solarzellen aus amorphem Silizium bei Temperaturen unterhalb 200°C im Siebdruckverfahren.

Die Photovoltaik, das heißt die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in elektrischen Strom, stellt eine neue, regenerative Energiequelle dar, die aufgrund ihrer Umweltfreundlichkeit eine große Bedeutung für die Energieversorgung der Zukunft gewinnen wird.

Zur Energiegewinnung aus Sonnenlicht werden Solarzellen bzw. Solarmodule benötigt, die aus halbleitendem Material (meist Silizium) aufgebaut sind. Solche Solarzellen werden beispielsweise in der DE-OS 32 09 548 und in der US-PS 45 17 403 beschrieben.

Im wesentlichen gibt es in der Photovoltaik zwei Zellentypen, die zukünftig von Bedeutung sein werden. Zum einen die Solarzellen auf der Basis von kristallinem Silizium ("C-Si") und zum anderen diejenigen, die aus amorphen Siliciumschichten ("a-Si:H") aufgebaut sind. Insbesondere diese amorphen Siliciumsolarzellen bieten das größte Potential für die Erzeugung von billigem Solarstrom.

Ein- bzw. polykristalline Siliciumsolarzellen können aufgrund der Materialeigenschaften des Rohsiliciums bei Temperaturen von 600–800°C zur Ableitung des erzeugten Stroms kontaktiert werden.

Die entsprechenden Siebdruckpasten enthalten Silberpulver, Gläser und organische Bindemittel. Solche Produkte sind beispielsweise in der Patentschrift US-PS 42 35 644 beschrieben.

Für Solarzellen aus amorphem Silizium ("a-Si:H") können zur Kontaktierung nur solche Siebdruckpräparate zum Einsatz kommen, die bei Temperaturen unter 200°C getrocknet bzw. gehärtet werden können. Der Grund hierfür ist die Zusammensetzung der amorphen photoaktiven Schichten, die neben Silizium auch noch Wasserstoff enthalten. Bei Temperaturen oberhalb 200°C tritt ein Wasserstoffverlust (Dehydrogenation) ein, der zur Degradation der amorphen Siliciumsolarzelle führt.

In den "Proceedings 19th IEEE Photovoltaic Spec. Conference, New Orleans, 1987" wird von K. Baert u. a. über Versuche zur Kontaktierung von Solarzellen aus amorphem Silizium unter Verwendung von elektrisch leitenden Lacken berichtet. Die verwendeten Lacke zeigen jedoch schlechte Siebdruckeigenschaften, geringe Langzeitstabilität sowie zu hohe Übergangswiderstände. Normale Leitlacke auf der Basis Silberpulver, polymeres Harz und Lösungsmittel werden als für die Kontaktierung von Solarzellen aus amorphem Silizium ungeeignet beschrieben.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen elektrisch leitfähigen Lack zur Kontaktierung von Solarzellen aus amorphem Silizium bei Temperaturen unterhalb 200°C im Siebdruckverfahren zu finden, der gute Siebdruckeigenschaften und Langzeitstabilität aufweist und einen geringen Übergangswiderstand zeigt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Lack aus 50 bis 75 Gew.-% Silberpulver mit 0 bis 50 Gew.-% Aluminiumpulver, 5 bis 15 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesterharzes mit einem Molekulargewicht von 10 000 bis 40 000 und 10 bis 45 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels in Form von Kohlenwasserstoffen, Glycolthern und Glycoltheracetaten besteht.

Vorzugsweise verwendet man ein Silberpulver, das 1

bis 50 Gew.-% Aluminiumpulver enthält. Weiterhin ist es von Vorteil, wenn das Silberpulver plättchenförmig ist und eine Klopfdichte von 1,5 bis 5 g/cm³ aufweist und das eingesetzte Aluminiumpulver eine Korngröße von weniger als 45 µm besitzt.

Außerdem ist es günstig, ein thermoplastisches Polyesterharz zu verwenden, das aus aromatischen oder aliphatischen Dicarbonsäuren besteht, die mit mehrwertigen Alkoholen polykondensiert sind.

Dieser Lack wird im Siebdruckverfahren auf die Solarzelle in einem geeigneten Muster aufgebracht. Anschließend wird diese Anordnung bei Temperaturen unterhalb 200°C getrocknet.

Hinsichtlich des im Leitlack verwendeten Silberpulvers haben sich plättchenförmige Partikel (sogenannte "flakes") als besonders geeignet erwiesen, jedoch können auch Gemische aus plättchenförmigen und kugelförmigen Silberpulvern verwendet werden.

Als Aluminiumpulver kommt bevorzugt Pulvermaterial der Korngröße kleiner 45 µm, vorteilhafterweise kleiner 20 µm zum Einsatz.

Das eingesetzte Polyesterharz kann ein lineares aber auch verzweigtes Harz des Molekulargewichtes 10 000–40 000 sein. Polyesterarten, die aus aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren aufgebaut sind, können verwendet werden.

Als Lösungsmittel kommen hochsiedende Verbindungen aus der Klasse der Kohlenwasserstoffe (z. B. Testbenzin) oder aber aus der Klasse der Glykolether oder Glykoletheracetate (z. B. Butyldiglycol, Ethylglykolacetat, Ethyldiglykolacetat) zum Einsatz.

Die erfindungsgemäßen elektrisch leitenden Lacke werden beispielsweise bei der Kontaktierung von sogenannten "Metall-nip-TCO-Zellen" verwendet, die aus einer flexiblen Metallfolie als Substrat, den amorphen Siliciumschichten in *n*- und *p*-dotierter Form (mit intrinsischer Zwischenschicht) sowie einer flächigen, transparenten Elektrode (TCO-Schicht) bestehen. Auf diese TCO-Schicht wird der elektrisch leitfähige Lack im Siebdruckverfahren aufgebracht. Da diese Leiterbahnen zur Ableitung des Stromes aus der Zelle dienen, müssen sie zur Vermeidung von Verlusten einen sehr niedrigen Kontaktwiderstand zur transparenten leitfähigen Schicht (TCO-Schicht) aufweisen. Diese TCO-Schicht besteht in der Regel aus gesputtertem Indium/Zinnoxid oder aus Zinnoxid, das mit Fluor dotiert wurde. Geeignete TCO-Schichten weisen einen Flächenwiderstand von 10–500 Ω/Quadrat auf und haben Schichtdicken von 100–500 nm.

Natürlich kann der erfindungsgemäße Lack auch für Solarzellen einer anderen Aufbauweise zum Einsatz kommen. Dabei können insbesondere andere Schichtfolgen aber auch andere Trägermaterialien Verwendung finden.

Auch die transparenten leitfähigen Schichten (TCO-Schichten), auf die der Leitlack gedruckt wird, können andere Zusammensetzungen besitzen.

Die Kontaktierung der Solarzelle aus amorphem Silizium kann sowohl auf der Frontseite als auch auf der Rückseite erfolgen. Dabei kann auch eine Verschaltung mehrerer amorpher Teilzellen zu einer sogenannten "integrierten" Solarzelle mit dem elektrisch leitenden Lack vorgenommen werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

1. Man bereitet eine Harzlösung bestehend aus 40 Gew.-% Polyesterharz (Dynapol S 1315) und

60 Gew.-% Ethyldiglycolacetat. 21 Gew.-% dieser Lösung werden mit 65 Gew.-% eines plättchenförmigen Silberpulvers der Klopfdichte $3,5 \text{ g/cm}^3$ vermengt und 14 Gew.-% Ethyldiglycolacetat als Lösungsmittel zugegeben. Aus diesen Komponenten wird ein Leitlack hergestellt, dessen Flächenwiderstand $42 \text{ m}\Omega/\text{Quadrat}$ (bezogen auf $10 \mu\text{m}$ Schichtdicke) beträgt.

Dieses Präparat wird auf die transparente leitfähige Schicht einer amorphen Silicium-Solarzelle im Siebdruckverfahren aufgebracht. Die TCO-Schicht besteht aus Fluor-dotiertem Zinndioxid der Flächenleitfähigkeit $25 \Omega/\text{Quadrat}$. Man trocknet die Anordnung bei 150°C während 60 Min. Die resultierenden getrockneten Leiterbahnen weisen eine sehr gute Haftung auf der TCO-Schicht der Zellen auf. Der Kontaktwiderstand (Leitlack/TCO) gemessen nach der 4-Leiter-Methode liegt im Milliohm-Bereich ($< 50 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$).

Man erhält keine Verschlechterung der Haftfestigkeit sowie der elektrischen Eigenschaften bei der trockenen Wärmelagerung (150°C , 1000 h) sowie bei der Klimalagerung ($40^\circ\text{C}/93\%$ rel. Feuchtigkeit) der Anordnung.

2. 20 Gew.-% Aluminiumpulver der Korngröße kleiner $20 \mu\text{m}$ und 45 Gew.-% plättchenförmiges Silberpulver der Klopfdichte $3,5 \text{ g/cm}^3$ werden mit 21 Gew.-% der im Beispiel 1 bereiteten Harzlösung vermengt. Anschließend werden 14 Gew.-% Ethyldiglycolacetat zugegeben und ein Silber/Aluminiumleitlack hergestellt. Der Flächenwiderstand des Produktes liegt bei $600 \text{ m}\Omega/\text{Quadrat}$, bezogen auf $10 \mu\text{m}$ Schichtdicke. Das Präparat wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, zur Kontaktierung von a-Si-Solarzellen verwendet.

Die resultierenden Leiterbahnen weisen ebenfalls eine sehr gute Haftung auf der TCO-Schicht auf. Der Kontaktwiderstand (TCO/Leitlack) liegt ebenfalls im Milliohm-Bereich. Bei der trockenen Wärmelagerung (150°C , 1000 h) sowie bei der Klimalagerung ($40^\circ\text{C}/93\%$ rel. Feuchtigkeit) der Anordnung erhält man keine Verschlechterung der Haftung und der elektrischen Eigenschaften.

3. Man bereitet eine Harzlösung bestehend aus 40 Gew.-% Polyesterharz (Dynapol L 912) und 60 Gew.-% Solvesso 200. Von dieser Lösung werden 21 Gew.-% mit 75 Gew.-% eines plättchenförmigen Silberpulvers der Klopfdichte $3,0 \text{ g/cm}^3$ vermengt und 4 Gew.-% Solvesso 200 zugegeben.

Der so hergestellte Leitlack weist einen Flächenwiderstand von $100 \text{ m}\Omega/\text{Quadrat}$ auf (bezogen auf eine Schichtdicke von $10 \mu\text{m}$).

Das Präparat wird auf die transparente leitfähige Schicht einer amorphen Siliciumsolarzelle aufgebracht. Man trocknet bei 150°C für 30 Min. Die resultierenden Leiterbahnen weisen eine sehr gute Haftung auf der TCO-Schicht auf.

Der Kontaktwiderstand (Leitlack/TCO) liegt im Milliohm-Bereich. Man erhält keine Verschlechterung der Haftfestigkeit sowie der elektrischen Eigenschaften bei der trockenen Wärmelagerung (150°C , 1000 h) sowie der Klimalagerung (40°C , 93% rel. Feuchtigkeit) der Anordnung.

Patentansprüche

1. Elektrisch leitfähiger Lack zur Kontaktierung von Solarzellen aus amorphem Silicium bei Tempe-

raturen unterhalb 200°C im Siebdruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß er aus

50–75 Gew.-% Silberpulver mit 0 bis 50 Gew.-% Aluminiumpulver,

5–15 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesterharzes mit einem Molekulargewicht von 10 000 bis 40 000 und

10–45 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels in Form von Kohlenwasserstoffen, Glycolethern und Glycoletheracetaten besteht.

2. Elektrisch leitfähiger Lack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Polyesterharz aus aromatischen oder aliphatischen Dicarbonsäuren besteht, die mit mehrwertigen Alkoholen polykondensiert sind.

3. Elektrisch leitfähiger Lack nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberpulver plättchenförmig ist und eine Klopfdichte von $1,5\text{--}5 \text{ g/cm}^3$ aufweist.

4. Elektrisch leitfähiger Lack nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumpulver eine Korngröße kleiner $45 \mu\text{m}$ besitzt.

- Leerseite -

Electroconductive coating composition for the contacting of solar cells

Patent Number: DE3804831

Publication date: 1989-07-20

Inventor(s):

Applicant(s):

Requested Patent: ☐ DE3804831

Application DE19883804831 19880217

Priority Number(s): DE19883804831 19880217

IPC Classification: C09D3/64 ; C09D5/24 ; C09D5/38 ; H01L31/18

EC Classification: C09D5/24, H01L31/0224B2, H01L31/0224C,

Equivalents:

Abstract

For contacting solar cells made from amorphous silicon in the screen-printing process, an electrically conductive coating composition is used which comprises from 50 to 75 % by weight of silver (with up to 50 % by weight of aluminium), from 5 to 15 % by weight of a thermoplastic polyester resin having a molecular weight of from 10,000 to 40,000, and from 10 to 45 % by weight of an organic solvent.

Data supplied from the esp@cenet database - I2